

HTPB 推进剂凝胶分解特性与老化性能的相关性*

王春华, 彭网大, 翁武军, 张仁

(国防科技大学 航天与材料工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要: 研究了贮存老化过程中 HTPB 推进剂凝胶的氧化反应热效应与推进剂力学性能之间的相关性。实验表明, HTPB 推进剂贮存老化过程中, 凝胶的氧化反应热效应与推进剂最大强度下的延伸率, 二者之间存在很好的线性相关性, 为进一步快速预估 HTPB 推进剂的贮存寿命, 提供了一种样品用量少、快速简便的新方法。

关键词: 端羟基聚丁二烯推进剂; 老化试验; 储存寿命; 凝胶

中图分类号: V 512.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4055(2000)02-0084-04

Relationship between gel decomposition characteristics and aging properties of HTPB propellants

Wang Chunhua, Peng W angda, W eng W ujun, Zhang Ren

(Inst. of Aerospace and Material Engineering, National Univ. of Defence Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: The relationship between the oxidation reaction heat effect of HTPB propellants gel and mechanical properties of HTPB propellants during storage aging was studied. The results indicate that during storage aging the oxidation reaction heat effect has a good linear relationship to the strain under ultimate tensile strength of propellant. This provides a small quantity, quick simple and convenient new method for the storage life of HTPB propellant estimation.

Subject terms: Hydroxyle terminated polybutadiene propellant; Aging test; Storage life; Gel

1 引言

HTPB 推进剂的贮存老化是一个十分复杂的物理、化学过程, 在此过程中推进剂要发生微观结构的变化, 结果使其宏观力学性能受到明显的影响^[1-4]。通常采用高温加速老化方法观测推进剂宏观力学性能的变化来预估推进剂的贮存寿命, 但这种方法需要消耗大量的推进剂试样, 且试验周期长^[5,6]。近年来, 随着对 HTPB 推进剂老化性能研究的进一步深入, 人们不断寻求快速简便和准确的预估推进剂贮存寿命的新方法, 而现代仪器分析技术为此创造了有利条件。利用动态粘弹谱仪测试弹性模量评估老化性能, 避免了大变形引起的和试件批间的差异^[7]。

本文在 75 ℃ 下对 AP/HTPB 复合推进剂进行

了高温加速老化试验, 应用 DSC 热分析方法和单轴拉伸力学性能试验, 分别测定了推进剂凝胶的氧化反应热效应和推进剂力学性能随贮存老化时间的变化, 分析了二者之间的相关性, 这为进一步预估 HTPB 推进剂的贮存寿命提供了一种样品用量少、快速简便的新方法。

2 实验

将两种推进剂配方 (1# 为基础配方, 2# 为含防老剂 H 的推进剂) 的方坯药块加工成实验所需要的小药块和标准哑铃型试样, 按实验需要计算好试样的数量。试样先分别放入不同的密闭容器中保存 24 h, 然后将全部试样再放到已调好温度的老化试验箱中进行老化试验, 老化温度为 (75 ± 1) ℃。按规定的时

* 收稿日期: 1999-05-04; 修订日期: 1999-08-25。

作者简介: 王春华, (1965—), 博士, 讲师, 研究领域为固体推进剂及发动机。

间间隔取样, 将取出的试样先放到干燥器中, 自然冷却至室温后再进行有关力学性能的测试。采用溶剂法进行推进剂凝胶与溶胶的分离, 所得的凝胶供 DSC 热分析试验用。

DSC 热分析实验在国产 CDR-1 型差动热分析仪上进行。氧气气氛下升温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 流量为 $40\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 。HTPB 推进剂凝胶的氧化反应计算公式

$$\Delta H = 4.184 \times (12a/25b) \times (S/m)$$

式中 S 为波峰面积 (用称重法求取), mm^2 ; b 为记录纸走纸速度, $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$; a 为 DSC 热效应量程, $\text{mJ} \cdot \text{s}^{-1}$; m 为试样质量, mg ; ΔH 为热效应, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 推进剂凝胶氧化反应热随老化时间的变化

为了考察 HTPB 推进剂凝胶氧化反应 ΔH 随老化时间的变化, 首先对老化温度相同 ($75\text{ }^{\circ}\text{C}$) 而老化时间不同 (0, 14, 42, 73, 102 d) 的推进剂试样进行凝胶与溶胶的分离, 然后对推进剂凝胶进行 DSC

热分析实验。结果如表 1 所示。

由表 1 可以看出, HTPB 推进剂凝胶的氧化反应热效应 ΔH 都随着老化时间的延长而逐渐下降。这是由于随着老化时间的加长, HTPB 推进剂中粘合剂基体的碳碳双键不断地受到氧化剂 AP 分解放出的氧化性分解产物的攻击, 使其断裂成单键, 并形成环氧, 结果导致推进剂凝胶中的碳碳双键不断减少, 从而引起氧化反应的热效应 ΔH 也相应降低。由表 1 还可以看出, 含防老剂 H 的推进剂凝胶的氧化反应热效应在老化反应前后的相对变化率明显小于不含防老剂的推进剂。

3.2 推进剂力学性能随老化时间的变化

贮存老化过程中 HTPB 推进剂力学性能随老化时间的变化如表 2 所示。根据有关标准^[5]选用方程:

$$\epsilon_n = \epsilon_{n_0} e^{-k_e t} \quad (1)$$

式中: k_e 为延伸率 ϵ_n 变化的速率常数; t 为老化时间; ϵ_{n_0} 为经回归得到的起始延伸率值。

对表 2 中的延伸率 ϵ_n 分别进行回归, 得出式 (1) 中的各参数如表 3 所示。

Table 1 Oxidation reaction heat effect of HTPB propellant gel

| Aging time/d | | 0 | 14 | 42 | 73 | 102 |
|--------------|---|-------|--------|--------|--------|--------|
| 1# | $\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 0.800 | 0.612 | 0.385 | 0.314 | 0.210 |
| | Relative change rate/% | 0 | - 23.5 | - 51.8 | - 60.3 | - 73.8 |
| 2# | $\Delta H / (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$ | 1.314 | 1.158 | 0.903 | 0.614 | 0.509 |
| | Relative change rate/% | 0 | - 11.9 | - 31.2 | - 53.3 | - 62.8 |

Table 2 Aging effect on ϵ_n at $75\text{ }^{\circ}\text{C}$

| Aging time/d | | 0 | 7 | 14 | 30 | 42 | 58 | 73 | 88 | 102 |
|--------------|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Fomulation | 1# | 20.9 | 17.0 | 15.0 | 14.0 | 12.0 | 11.0 | 11.0 | 10.0 | 9.0 |
| | 2# | 40.2 | 36.0 | 35.0 | 32.5 | 31.3 | 28.7 | 27.4 | 25.4 | 25.1 |

Table 3 Regressive parameters of fomulation 1# and 2#

| Fomulation | $t / ^{\circ}\text{C}$ | k_e | $\epsilon_{n_0} / \%$ | r | $P / \%$ |
|------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|--------|----------|
| 1# | 75 | 7.4396×10^{-3} | 18.05 | 0.9474 | > 99 |
| 2# | 75 | 4.3816×10^{-3} | 37.83 | 0.9711 | > 99 |

由表3可以看出,两种推进剂配方在75℃下回归所得的置信概率 P (从相关系数的置信概率表查得^[5])均大于99%,可见用式(1)可以描述 ϵ_m 与老化时间的关系。

3.3 推进剂凝胶氧化反应热与延伸率的相关性

由实验结果分析可知,HTPB推进剂凝胶氧化反应热效应 ΔH 与推进剂延伸率 ϵ_m 一样,随着贮存老化时间的延长,均按指数规律下降,因此可用下列指数方程来描述:

$$\Delta H = \Delta H_0 \exp(-k_H t) \quad (2)$$

式中: ΔH_0 为未老化时的推进剂凝胶的热效应, $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; t 为老化时间,d; k_H 为热效应的变化速率常数, d^{-1} 。

由式(2)可求出推进剂凝胶氧化反应热效应 ΔH 随老化时间的变化速率常数 k_H ,计算结果如表4所示。由表4可见,在老化过程中含防老剂H的推进剂

凝胶的氧化反应热效应 ΔH 随老化时间的变化速率常数 k_{75} 小于不含防老剂H的推进剂。

由方程(2)和方程(1)得

$$\epsilon_m = \Delta H \frac{\epsilon_{m0}}{\Delta H_0} \exp[-(k_\epsilon - k_H)t] \quad (3)$$

对方程(3)作进一步简化,令

$$C_{H-\epsilon} = \frac{\epsilon_{m0}}{\Delta H_0}, k_{H-\epsilon} = k_H - k_\epsilon$$

则得

$$\epsilon_m = C_{H-\epsilon} \Delta H \exp[k_{H-\epsilon} t] \quad (4)$$

由表3和表4的数据,可计算出方程(4)中的系数 $C_{H-\epsilon}$ 及 $k_{H-\epsilon}$,计算结果如表5所示。这样由方程(4)就可以简单地用HTPB推进剂延伸率 ϵ_m 的老化反应速率常数 k_ϵ ,推进剂凝胶氧化反应热效应 ΔH 随老化时间变化的速率常数 k_H 和某一时刻推进剂凝胶氧化反应热效应 ΔH 来计算该时刻推进剂的延伸率 ϵ_m 。

Table 4 Kinetic date of HTPB propellant gel oxidation reaction heat effect with aging time

| Fomulation | $\Delta H_0 / (\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$ | k_{75} / d^{-1} | r | $P / \%$ |
|------------|---|--------------------------|--------|----------|
| 1# | 0.742 | 1.2534×10^{-2} | 0.9534 | > 99 |
| 2# | 1.332 | 9.8382×10^{-3} | 0.9850 | > 99 |

Table 5 $C_{H-\epsilon}$ and $k_{H-\epsilon}$ of different propellant fomulations

| Fomulation | $C_{H-\epsilon} / (\text{kg} \cdot \text{kJ}^{-1} \cdot \%)$ | $k_{H-\epsilon} / \text{d}^{-1}$ |
|------------|--|----------------------------------|
| 1# | 24.36 | 5.195×10^{-4} |
| 2# | 28.41 | 5.457×10^{-4} |

有了方程(4)后,在实际的推进剂配方研制过程中,开始时先在较高温度下贮存老化推进剂,定期测定推进剂的延伸率 ϵ_m 和推进剂凝胶的氧化反应热效应 ΔH ,就可求出该推进剂配方的有关方程,以后只要对现场贮存或现场操作的同一种推进剂进行凝胶氧化反应的热效应 ΔH 跟踪测试,就可以估算出该推进剂的延伸率 ϵ_m 的变化情况。

为了进一步研究HTPB推进剂延伸率 ϵ_m 与HTPB推进剂凝胶氧化反应热效应 ΔH 之间的相互关系,曾将相同贮存老化时间下得到的推进剂延伸率 ϵ_m 对推进剂凝胶的氧化反应热效应 ΔH 作图,结果

如图1和图2所示。由图1和图2可见,各推进剂的 ϵ_m 均与 ΔH 呈线性关系。因此可用最小二乘法求出线性方程

$$\epsilon_m = a + b\Delta H$$

中的系数 a 、 b 和相关系数 r ,再用相关系数 r 进行相关性检验,结果如表6所示。由表6结果可知,对所试验的两种HTPB推进剂的 ϵ_m 与 ΔH 的线性关系均成立。由此就可以根据推进剂某一时刻的凝胶氧化反应热效应 ΔH 的大小来确定该时刻推进剂延伸率 ϵ_m 的大小。

Table 6 Regressive equation of ϵ_m with ΔH

| Fomulation | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>r</i> | <i>P</i> /% |
|------------|----------|----------|----------|-------------|
| 1# | 4.758 5 | 19.311 2 | 0.991 8 | > 99 |
| 2# | 16.809 9 | 16.218 4 | 0.990 1 | > 99 |

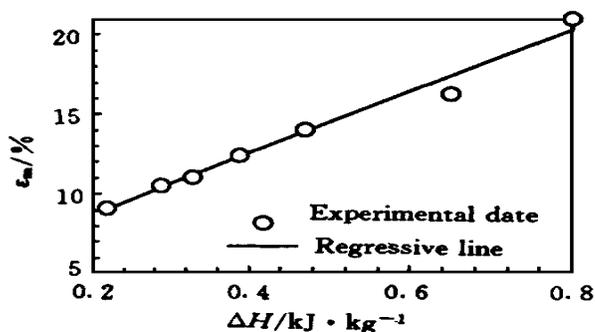


Fig. 1 Relationship between ϵ_m and ΔH for 1# propellant

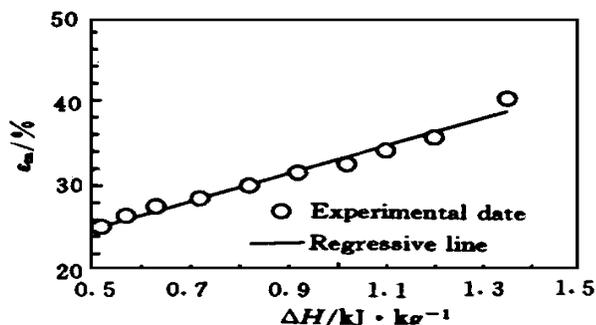


Fig. 2 Relationship between ϵ_m and ΔH for 2# propellant

4 结 论

(1) 贮存老化过程中, HTPB 推进剂凝胶网络结构发生了变化, 随着老化反应时间的延长, HTPB 推进剂凝胶的氧化反应热效应 ΔH 逐渐降低, 且含防老剂 H 的推进剂凝胶氧化反应的相对变化率小于不含防老剂 H 的相对变化率。

(2) HTPB 推进剂最大强度下的延伸率与推进剂凝胶的氧化反应热效应在贮存老化过程中二者之间存在着很好的线性关系, 进一步深入研究有望为快速预估 HTPB 推进剂的贮存寿命提供一种样品用量少、快速简便的新方法。

参 考 文 献

- 1 侯林法. 复合固体推进剂 [M]. 北京: 宇航出版社, 1994.
- 2 Oberth A E. Propellants manufacture, hazards and testing [M]. Advances in chemistry series 88 1969.
- 3 张 仁. 复合推进剂老化研究的若干问题 [J]. 火炸药, 1995 (1).
- 4 王春华. HTPB 推进剂老化性能及贮存寿命预估的研究 [D]: [学位论文]. 长沙: 国防科技大学, 1998.
- 5 王鸿范. 复合固体推进剂贮存老化试验方法 [S]. QJ2328-92, 中华人民共和国航空航天工业总航天工业标准, 1992.
- 6 刘德辉, 贺南昌. 复合推进剂贮存寿命及其可靠性研究 [J]. 推进技术, 1993, 14 (6).
- 7 丁汝昆, 唐承志. 丁羟推进剂加速老化中动态弹性模量与力学性能的变化 [J]. 推进技术, 1998, 19 (3).

(责任编辑: 盛汉泉)

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

- [1. 美国凝胶推进剂研究](#)
- [2. 键合剂对AP/HTPB推进剂贮存老化性能的影响](#)
- [3. HTPB固体推进剂老化性能检测新方法](#)
- [4. HTPB推进剂储存老化性能试验研究](#)
- [5. HTPB推进剂填料/基体界面粘结性能老化特性研究](#)
- [6. RDX/AP/HTPB推进剂热分解特性研究](#)
- [7. HTPB推进剂凝胶分解特性与老化性能的相关性](#)
- [8. 储氢合金/AP/HTPB推进剂的热分解性能](#)
- [9. HTPB推进剂老化断裂性能试验](#)
- [10. HTPB推进剂定应变老化性能实验](#)